



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 05 765 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
G 01 N 33/44
B 01 L 3/00
B 01 D 11/02
// C 08 J 3/00, C 08 L
21:00

⑳ Aktenzeichen: P 42 05 765.5
㉔ Anmeldetag: 25. 2. 92
㉕ Offenlegungstag: 26. 8. 93

DE 42 05 765 A 1

⑦① Anmelder:
SP Reifenwerke GmbH, 6450 Hanau, DE

⑦④ Vertreter:
Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Finsterwald, M.,
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München;
Rotermund, H., Dipl.-Phys., 7000 Stuttgart; Heyn, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Stransky, Norbert, Dr., 6450 Rodenbach, DE

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Bestandteilen von Polymer-Systemen

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Bestandteilen in Polymersystemen, wie z. B. Kautschuk, Kautschukmischungen sowie deren Vulkanisaten vorgeschlagen, bei dem jeweils mehrere aus einem Stück bestehende Mikroproben des Kautschuks oder Vulkanisats mit einem Extraktionsmittel extrahiert werden, die extrahierten Mikroproben getrocknet werden und der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen durch Differenzwägung der Mikroproben vor und nach der Extraktion ermittelt wird. Es wird dafür ein Extraktor mit einem Einsatz verwendet, der mehrere offen im Extraktor angeordnete Halterungen für die Mikroproben aufweist.

DE 42 05 765 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 93 308 034/421

7/48

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Bestandteilen aus Polymersystemen wie z. B. Kautschuk, Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten.

Die Bestimmung des Gehalts an in Kautschuk, Kautschukmischungen sowie ihren Vulkanisaten enthaltenen löslichen Anteile ist eine der bei diesen Stoffen angewandten Materialprüfungen. Die extrahierbaren Anteile können z. B. Weichmacher, Beschleuniger, Alterungsschutzmittel und andere Stoffe enthalten.

Die extrahierbaren Anteile werden nach DIN 53 553 bestimmt. Nach einer Bestimmungsmethode dieser DIN-Vorschrift werden fein zerkleinerte Proben in eine Extraktionshülse eingewogen, die Hülse mit der eingewogenen Probe in den Extraktor eines Extraktionsgerätes, z. B. nach Soxhlet, eingesetzt und mehrere Stunden mit einem Extraktionsmittel, z. B. Aceton oder Ethanol/Toluol extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wird das Extraktionsmittel abdestilliert, der Extrakt bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlung wird der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen durch direkte Wägung des Extraktes bestimmt.

Bei einer anderen in der DIN-Vorschrift beschriebenen Methode erfolgt die Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile durch Differenzwägung der Probe vor und nach der Extraktion. Dazu wird eine fein zerkleinerte Probe in einen vorher gewogenen Einsatztiegel mit Glasfrittenboden gegeben, das Gewicht des Einsatztiegels mit der Probe bestimmt und der Einsatztiegel in den Extraktor eines Extraktionsgerätes eingesetzt. Nach mehrstündiger Extraktion wird der Einsatztiegel getrocknet und wieder gewogen.

Diese Methoden sind zeit- und arbeitsaufwendig. Die Proben müssen zunächst auf einer Walze gebrochen und zerkleinert werden und für jede Probe wird ein Extraktionsgerät benötigt. Im Vergleich zu anderen an Vulkanisaten durchgeführten Materialprüfungen und Bestimmungen, wie Quellung, Pyrolyse-Gaschromatographie, Schwefelbestimmung oder Thermogravimetrie ist die Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Bestandteilen die langsamste Bestimmung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an extrahierbaren Bestandteilen in Polymersystemen, wie z. B. Kautschuk, Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten zu schaffen sowie eine für dieses Verfahren geeignete Vorrichtung.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß jeweils mehrere aus einem Stück bestehende Mikroproben des Polymersystems, wie z. B. Kautschuk oder Vulkanisat mit einem Extraktionsmittel extrahiert werden, die extrahierten Mikroproben getrocknet werden und der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen durch Differenzwägung ermittelt wird.

Dieses Verfahren ist insbesondere für Polymersysteme geeignet, die durch Vulkanisation von Mischungen aus Naturkautschuk, Polybutadien und Butadien-Styrol-Copolymeren hergestellt werden.

Im Unterschied zu den eingangs beschriebenen bisherigen Bestimmungen wird erfindungsgemäß keine aus feinen Krümel bestehende Probe verwendet, die in eine Extraktionshülse oder einen Einsatztiegel mit Glasfrittenboden eingefüllt werden muß. Vielmehr wird erfindungsgemäß eine aus einem Stück bestehende Probe verwendet. Die bisherigen Probeneinwaagen bei den fein zerteilten Materialien betrugen über 1 Gramm bis mehrere Gramm. Demgegenüber liegt das Gewicht der aus einem Stück bestehenden Mikroprobe deutlich unter 1 Gramm. Der untere Wert des Gewichtsbereichs der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Mikroproben wird durch die Handhabung und die Erzielung repräsentativer Werte, und der obere Wert wird durch die Quellbarkeit und die Möglichkeit, alle extrahierbaren Bestandteile herauszulösen, bestimmt. In der Regel liegt das Gewicht im Bereich von etwa 50 bis 400 mg, bevorzugt unter 250 mg.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß keine Extraktionshülsen oder Einsatztiegel zur Aufnahme der Probe notwendig sind. Vielmehr können Einsätze verwendet werden, die mit mehreren Halterungen für die aus jeweils einem Stück bestehenden Mikroproben versehen sind. Damit ist es möglich, in dem Extraktionsgerät mehrere Proben gleichzeitig zu extrahieren, was zeit-, material- und energiesparend ist.

Als Extraktionsmittel werden Lösemittel verwendet, welche die Proben quellen, ohne das Polymer zu lösen, und in denen die zu extrahierbaren Bestandteile löslich sind. Bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein azeotropes Gemisch aus 68 Vol.-% Ethanol und 32 Vol.-% Toluol verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mikroproben haben vorzugsweise die Form von Stiften. Diese werden mit einem Stanzmesser oder einer Schere aus dem zu bestimmenden Material ausgeschnitten.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die extrahierten Mikroproben bei anderen Analysenmethoden eingesetzt werden können, bei denen aus einem Stück bestehende Proben verwendet werden und bei denen die Analyse an nicht extrahierten Proben zu verfälschten Ergebnissen führt oder sich schwerer durchführen läßt. So erhält man bei der Schwefelbestimmung an extrahierten Proben genauere Ergebnisse für den im Polymer vernetzten Schwefel, da nicht-vulkanisationswirksame extrahierbare Schwefelanteile, die ggf. durch andere Mischungsbestandteile in das Material eingetragen wurden, entfernt werden. Für die Quellungsberechnung erhält man eine exaktere Bezugsbasis, wenn die Quellung an extrahierten Proben durchgeführt wird, bei denen der Ölanteil vollständig entfernt ist. Desgleichen wird die Verschmutzung des Gaschromatographen durch Pyrolyseprodukte des Öls verhindert, wenn die Pyrolyse-Gaschromatographie an extrahierten Proben durchgeführt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein Extraktor verwendet werden, der einen Einsatz mit mehreren offen im Extraktor angeordneten Halterungen für die Mikroproben aufweist. Vorzugsweise sind die Halterungen so geformt, daß möglichst wenig der Oberfläche der Mikroprobe durch die Halterung abgedeckt ist, so daß das Extraktionsmittel ungehindert mit der Mikroprobe in Kontakt kommt. Die Halterungen können z. B. als Nadeln ausgebildet sein, auf die die Mikroproben gesteckt werden. Ferner können als Halterungen Klammern am Einsatz vorgesehen sein, in die die Mikroproben eingeklemmt werden.

Die Form des Einsatzes kann beliebig gewählt werden, solange die an ihm befestigten Halterungen offen im

Extraktor angeordnet sind, und somit ein freier Zutritt des Extraktionsmittels zu den Mikroproben in den Halterungen möglich ist. Der Einsatz kann z. B. aus mehreren im wesentlichen parallel zur Gefäßwand verlaufenden Längsstäben bestehen, die durch Querstäbe miteinander verbunden sind, die die Halterungen für die Mikroproben tragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Einsatz einen Längsstab auf, der mit mindestens einer im wesentlichen senkrecht zur Gefäßwand des Extraktors angeordneten Scheibe fest verbunden ist, an der die Halterungen für die Mikroproben befestigt sind. Vorzugsweise verläuft der Längsstab durch eine zentrale Bohrung der Scheibe. Die Scheibe bzw. die Scheiben sind mit Abstand zur Gefäßwand des Extraktors angeordnet, so daß das Extraktionsmittel zwischen Gefäßwand und Scheibe durchlaufen kann. Zusätzlich können die Scheiben Öffnungen für den Durchfluß des Extraktionsmittels aufweisen. Die Halterungen für die Mikroproben können ringförmig an den Scheiben befestigt sein.

Als Materialien für den Einsatz mit den Halterungen können alle Materialien verwendet werden, die sich bei den Extraktionsbedingungen neutral verhalten. Beispielsweise können Glas, Polytetrafluorethylen oder Stahl verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird an Hand der Figuren und des Beispiels näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Extraktionsgefäß nach Soxhlet mit einem erfindungsgemäßen Extraktor,

Fig. 2 einen schematisch dargestellten, nicht maßstabsgerechten Einsatz für den Extraktor,

Fig. 3 eine Draufsicht auf eine Scheibe des Einsatzes nach Fig. 2.

Das Extraktionsgerät nach Soxhlet weist einen Rückflußkühler 1, einen Extraktor 2 mit Überlauf 3 und Einsatz 4 sowie einen Destillationskolben 5 auf. Der Einsatz 4 besteht aus einem Glasstab 5 mit Fuß 6 und zwei Scheiben 7 aus Polytetrafluorethylen. An jeder Scheibe 7 sind jeweils acht Klammern 8 aus Stahl als Halterungen für die zu extrahierenden Mikroproben 9 befestigt. In Fig. 2 sind der Übersicht wegen nur jeweils vier Klammern je Scheibe gezeigt. Wie in Fig. 3 gezeigt ist, sind die Klammern 8 für die Mikroproben ringförmig um den durch eine zentrale Bohrung in der Scheibe 7 geführten Glasstab 5 angeordnet.

Es kann eine Vielzahl von Mikroproben gleichzeitig extrahiert werden. Die zu extrahierenden Proben sind offen in dem Extraktor 2 angeordnet, so daß sie in das aus dem Rückflußkühler tropfende und sich im Extraktor sammelnde Extraktionsmittel eintauchen. Bis auf die Stellen, an denen die Proben in die Klammern eingeklemmt sind, steht die Oberfläche der Proben mit dem Extraktionsmittel in Kontakt.

Um die Genauigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zu prüfen, wurde der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen identischer Materialien sowohl nach der herkömmlichen Methode gemäß DIN 53 553 und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt.

Bei der Methode gemäß DIN 53 553 wurden jeweils 3 g der auf einer Walze gebrochenen Materialprobe in eine Extraktionshülse eingewogen und im Soxhlet-Extraktor 8 Stunden mit Aceton extrahiert. Das Aceton wurde am Rotationsverdampfer vom Extrakt abdestilliert und der Extrakt 4 Stunden bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Erkalten wurde der Extrakt gewogen. Der aus der Bestimmung von zwei Proben eines Materials ermittelte Mittelwert ist in der folgenden Tabelle angegeben.

Der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen derselben Materialien wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bestimmt. Bei den Materialien 1) bis 10) wurden jeweils zwei stiftförmige Proben aus den Materialien geschnitten, bei den Materialien 11) und 12) jeweils eine Probe und beim Material 13) sieben Proben. Von allen Proben wurde das Gewicht bestimmt. Mehrere Proben von verschiedenen Materialien wurden in die in Fig. 2 gezeigten Klammern eingeklemmt. Der Einsatz wurde in den Extraktor gestellt, und die Proben wurden darin 8 Stunden mit einem azeotropen Gemisch aus 68 Vol.-% Ethanol und 32 Vol.-% Toluol extrahiert, wobei die Heizung so geregelt war, daß der Extraktionsmittelwechsel 12mal pro Stunde erfolgte. Anschließend wurden die Proben im Vakuumtrockenschrank bei 80°C 2 Stunden getrocknet und wieder gewogen. Aus der Gewichtsdivergenz der Probe vor und nach der Extraktion wurde der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen errechnet. In der folgenden Tabelle sind sowohl die Einzelwerte als auch die daraus ermittelten Mittelwerte angegeben.

Die 13 untersuchten Materialien waren Vulkanisate, die sich im Polymer und/oder Rußanteil und/oder anderen Bestandteilen bzw. Eigenschaften unterschieden. Die Polymerzusammensetzung ist jeweils in der Tabelle angegeben. Dabei bedeutet NR Naturkautschuk, BR Polybutadien und SBR Styrol-Butadien-Copolymer. Die Zahlen geben jeweils die Mengen der einzelnen Polymere am Gesamtpolymergehalt der Materialien an.

DE 42 05 765 A1

Vulkanisat	Erfindungsgemäße Bestimmung		Bestimmung nach DIN 53 553
	Einwaage mg	Extrakt Gew.-%	Extrakt Gew.-%
1)			
49 NR/51 BR	143,3	8,9	
	145,8	8,8	
		MW 8,8	MW 9,1
2)			
100 SBR	94,6	19,0	
	145,8	19,2	
		MW 19,1	MW 19,6
3)			
100 NR	123,3	5,1	
	142,6	5,0	
		MW 5,0	MW 5,1
4)			
49 NR/51 BR	171,9	8,9	
	142,2	8,9	
		MW 8,9	MW 9,1
5)			
70 NR/30 SBR	184	9,8	
	143,8	10,0	
		MW 9,9	MW 9,7
6)			
100 SBR	161,8	22,1	
	106,7	22,2	
		MW 22,2	MW 22,1
7)			
60 NR/21 SBR/19 BR	144,4	12,3	
	127,3	12,1	
		MW 12,2	MW 12,0

Vulkanisat	Erfindungsgemäße Bestimmung		Bestimmung nach DIN 53 553	
	Einwaage mg	Extrakt Gew.-%	Extrakt Gew.-%	
8)				5
53 NR/15 SBR/32 BR	80,4	22,3		10
	95,2	22,0		
		MW 22,2	MW 22,0	
9)				15
54 NR/19 SBR/27 BR	128,8	17,2		
	124,1	17,2		20
		MW 17,2	MW 17,1	
10)				
100 NR	194,2	5,0		25
	191,7	4,8		
		MW 4,9	MW 5,1	
11)				30
100 SBR	235	20,3	20,5	
12)				35
54 NR/18 SBR/28 BR	186,5	17,5	16,9	
13)				40
49 NR/51 BR	157,7	5,2		
	180,3	5,1		
	191	5,1		45
	179,9	5,2		
	170,8	5,1		
	197,6	5,0		50
	217,8	5,0		
		MW 5,1	MW 4,8	

Die Werte der obigen Tabelle zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ergebnisse gut mit denen der herkömmlichen Bestimmung übereinstimmen, bei denen für jede Probe eine separate Extraktion vorgenommen wird. Ferner zeigen die Werte, daß auch bei sehr unterschiedlichen Probengewichten gut übereinstimmende Werte erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an extrahierbaren Bestandteilen in Polymersystemen, wie z. B. Kautschuk, Kautschukmischungen sowie deren Vulkanisaten, bei dem jeweils mehrere aus einem Stück bestehende Mikroproben mit einem Extraktionsmittel extrahiert werden, die extrahierten Mikroproben getrocknet werden, und der Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen durch Differenzwägung der Mikroproben vor und nach der Extraktion ermittelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel ein azeotropes Gemisch

aus Ethanol und Toluol verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aus einem Stück bestehenden Mikroproben die Form von Stiften haben.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroproben jeweils ein Gewicht im Bereich von 50 bis 400 mg haben.

5. Extraktor zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Extraktor (2) einen Einsatz (4) mit mehreren offen im Extraktor angeordneten Halterungen (8) für die Mikroproben (9) aufweist.

6. Extraktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Halterungen (8) nadelförmig sind.

7. Extraktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Halterungen (8) klammerförmig sind.

8. Extraktor nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatz (4) mindestens einen zur Gefäßwand des Extraktors (2) im wesentlichen parallel verlaufenden Stab (5) aufweist, der mit mindestens einer zur Gefäßwand im wesentlichen senkrecht und mit Abstand angeordneten Scheibe (7) verbunden ist, an der die Halterungen (8) für die Mikroproben befestigt sind.

9. Extraktor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatz (4) einen Stab (5) aufweist, der in der Mitte der Scheibe 7 mit dieser verbunden ist.

10. Extraktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Halterungen (8) ringförmig um den Stab (5) angeordnet sind.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

**Vorrichtung zur Bestimmung des Gehaltes an
extrahierbaren Bestandteilen von Polymeresystemen**

